

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

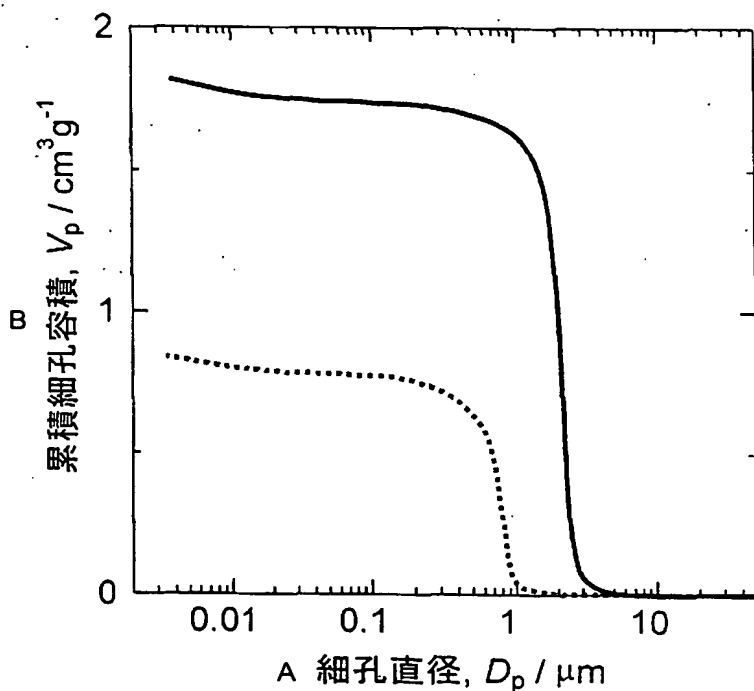
(10) 国際公開番号  
WO 2004/018099 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 37/00 (71) 出願人 および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010716 (72) 発明者: 曾我 直弘 (SOGA, Naohiro) [JP/JP]; 〒657-0067  
兵庫県 神戸市 灘区 榎原本町 4 丁目 3-23 Hyogo  
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 25 日 (25.08.2003) (JP). 中西 和樹 (NAKANISHI, Kazuki) [JP/JP]; 〒606-  
0806 京都府 京都市 左京区 下鴨 夢倉町 6 4-10 Kyoto  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ダビド アブニール (DAVID, Avnir) [IL/IL]; 96908 エルサレム\*2 ノボニ  
エスキ通り ラマツト シャレット (IL).  
(30) 優先権データ: 特願 2002-244480 2002 年 8 月 26 日 (26.08.2002) JP (74) 代理人: 喜多 俊文 (KITA, Toshifumi); 〒604-8511 京都  
府 京都市 中京区 西ノ京 桑原町 1 番地 株式会社 島津  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
京都モノテック (KYOTO MONOTECH CO.) [JP/JP];  
〒603-8478 京都府 京都市 北区 大宮 釈迦谷 3 番地 5 9  
Kyoto (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING INTEGRATED REACTIVE POROUS CARRIER

(54) 発明の名称: 一体型反応性多孔質担体の製造方法

A...PORE DIAMETER,  $D_p/\mu\text{m}$ B...CUMULATIVE PORE VOLUME,  $V_p/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ 

(57) Abstract: Production of an integrated reactive porous carrier which is superior in efficiency and performance to particulate carriers commonly used in a batch process needing a step of solid liquid separation or a packed column process needing high pressure for liquid feeding. The process for producing the integrated reactive porous carrier is characterized by carrying out reaction of silica, a metal oxide or a precursor of integrated porous gel of organic/inorganic hybrid composition in a solvent wherein a starting substance having a functional group providing a reaction site is dissolved in advance and simultaneously inducing phase separation and sol-gel transition so as to form a gel of the above composition having communicating pores of 100 nm or greater diameter.

(57) 要約: 本発明は、固液分離過程が必要なバッチ法や、送液に高い圧力が必要な充填カラム法に汎用される粒子状担体よりも高効率高性能な、一体型反応性多孔質担体を提供する。本発明は、あらかじめ反応部位となる官能基を含む出発物質を溶解させた溶媒中で、シリカ、金属酸化物あるいは有機無機ハイブリッド組成の一体型多孔質ゲルの前駆体を反応させ、相分離とゾルゲル転移を同時に引き起こし、直径100nm以上の連続気孔を有する上記組成のゲルを形成させることを特徴とする。



DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 一体型反応性多孔質担体の製造方法

## 技術分野

本発明は、骨格上に反応部位を有する一体型反応性多孔質担体の製造法に関する。

## 背景技術

担体に固定された少なくとも一種類の反応基質あるいは触媒の関わる化学反応においては、一般に大きい比表面積を有する微粒子状多孔質材料が担体として用いられ、多くの場合該微粒子状多孔質材料を反応基質の溶液中に分散させることによって、固相表面と液相中の化学種を接触させて反応を進める方法が採用されている。液相中に反応基質や触媒を含む微粒子を分散させると、反応終了後に微粒子と反応溶液を分離する必要があるため、工程が複雑になる。液相と固相の分離工程を含まない方法として、液相中への担体微粒子の分散の代わりに、担体微粒子を充填した反応管（カラム）を調製し、その反応管内に反応基質の溶液を通じることによって、固相表面と液相中の化学種との接触を行うことができる。しかしながら、高効率な表面接触を実現し、実用的な速度で通液を行うためには、微粒子の形状、大きさ、粒径分布および充填方法などを最適化する必要があり、高効率な反応担体を得ることは一般に困難となる。

他方、相分離を利用したゾルーゲル法によって、二酸化ケイ素（シリカ）あるいはゲル網目を形成する金属酸化物およびシロキサン結合と炭化水素鎖を含む有機無機ハイブリッド組成を始めとする、一体型

多孔質体が再現性良く製造されることが知られている。相分離を利用したゾルーゲル法によって得られる適切に調製された多孔体は、送液に要する圧力（カラム圧）が極めて低く、液体クロマトグラフィーの分離媒体として極めて高い分離効率を示し、溶液に溶解した溶質分子の細孔表面サイトへの高効率な接触を実現することが知られている。

反応性担体カラムへの通液による化学反応は、単純な工程によってエネルギー効率を大幅に改善し、不要な溶媒等の消費を抑制して環境負荷を著しく軽減すると予測されるにもかかわらず、主に担体カラム構造の制御と高性能化が困難であったために、従来十分に開拓されていない。

## 発明の開示

### 発明の目的

そこで本件発明者が研究したところ、二酸化ケイ素（シリカ）あるいはゲル網目を形成する金属酸化物およびシロキサン結合と炭化水素鎖を含む有機無機ハイブリッド組成を成分とするゾルーゲル反応溶液に、あらかじめ反応部位を含む出発原料を共存させておき相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることにより、あるいは多孔構造をもつゲル形成から最終的な熱処理に至るまでの適切な段階で付加的に反応部位を含む化合物を一体型多孔質の細孔表面と反応させることにより、一体型多孔質材料の細孔表面に化学反応を起こす官能基を有し、これと固相－液相界面で接触する溶質分子との間に化学反応を起こすことができる、一体型反応性多孔質材料を作製することができることが明らかになった。

### 発明の概要

本発明は、ゾルーゲル反応溶液に反応部位を含む成分を共存させておき、相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって、開気孔と表面に反応活性を有する、実質的にメタロキサン結合および炭化水素鎖の骨格成分からなる反応性多孔質担体を製造することを特徴とする一体型反応性多孔質担体の製造方法である。

ここで、開気孔は直径100nm以上、体積気孔率は20%以上である。

また、担体となる多孔質材料は、側面を被覆されたカラム状であるもの、直径1mm以下のキャピラリー中に作製されたもの、基板上的幅100μm以下の微小な溝の中に作製されたもの、およびそれらを適宜連結して連続流路構造としたものである。

反応部位は、貴金属触媒、金属酸化物触媒、酵素などの生化学触媒、抗原抗体反応を起こすタンパク質あるいはポリペプチド、付加反応の起こり得る多重結合、エポキシ環など開環反応が可能な有機官能基、重縮合反応が可能な有機官能基、酸性あるいは塩基性官能基、イオン交換基、電荷移動反応のドナーあるいはアクセプター、錯形成可能な官能基および錯形成した金属を含む官能基、およびそれらの複合した部位である。

また、反応部位は、ゾルーゲル反応の際に共存させた微粒子表面である。

本発明の製造法により製造された担体は、骨格表面に反応部位を有し100nm以上の気孔を有する一体型反応性多孔質担体である。

また、本発明は、本発明の製造法により製造した一体型反応性多孔質担体を複数結合してなるシステム装置である。

図面の簡単な説明

図 1 は、ビニル基を含む反応性担体の細孔径分布を水銀圧入法で求めた図である。

出発組成中のモル比として、テトラメトキシシラン：ビニルメトキシシラン＝2：8

実線：出発組成中のモル比が、ホルムアミド：メタノール：水＝1：3：5 の試料

点線：出発組成中のモル比が、ホルムアミド：メタノール：水＝0.4：3：1.5 の試料

#### 発明を実施するための形態

本発明は、その骨格構造の細孔表面に適切な方法によって導入された反応部位を有し、相分離を伴うゾルーゲル反応によって形成される大きさの揃った開気孔を含む一体型反応性多孔質材料を製造することを特徴とする一体型反応性多孔質材料の製造方法である。より詳しくは、ゾルーゲル反応溶液に反応部位を含む成分を共存させておき、相分離を伴うゾルーゲル転移を起こさせることによって、開気孔と表面に反応活性を有する、実質的にメタロキサン結合および炭化水素鎖の骨格成分からなる反応性多孔質担体を製造することを特徴とする一体型反応性多孔質担体の製造方法である。

ここで、開気孔は、直径100nm以上、好ましくは200～10000nmである。その体積気孔率は20%好ましくは40%以上である。本発明による多孔体は堅固な容器壁に囲まれた制限された形状・大きさの空間に形成することが可能であり、そのような制限空間内では実質的な気孔率を100%に極めて近く調製することも可能である。直径100nm以上のマクロ孔は、相分離の際に生じる溶媒相の占めていた領域

として形成されるので、通常の乾燥操作により燃焼や熱分解を伴うことなく形成し、溶媒相とゲル相が各々絡み合っただ連続したいわゆる共連続構造を形成する場合には、極めて鋭いサイズ分布を得ることができ、またより高い気孔率とより大きい平均サイズに調製することにより、一体型反応性多孔質カラムの圧力損失を軽減することができ、多数のカラムの連結や分岐したカラム系を組み上げて、汎用的なポンプによる駆動で通液することを可能とする。

その方法は、あらかじめ反応部位となる官能基を含む出発物質を溶解させた溶媒中で、シリカあるいはゲル網目を形成する金属酸化物および有機無機ハイブリッド組成の一体型多孔質ゲルの前駆体を反応させ、相分離とゾルーゲル転移を同時に引き起こし、直径100nm以上の連続気孔を有する上記組成のゲルを形成させる、あるいは、直径100nm以上の連続気孔を有する上記組成のゲルを形成させ、引き続いて湿潤ゲルから乾燥・熱処理に至る適切な段階で、付加的に反応部位を含む化合物を一体型多孔質の細孔表面と反応させることを特徴とする。

相分離は、材料の製造プロセスにおいて、沈殿や析出によって出発成分と異なる成分を持つ領域が生成する広汎な現象であり、一般にゾルーゲル反応系においては、ゲル形成を起こす網目形成成分に富む相（ゲル相）と、ゲル形成を起こさない溶媒成分に富む相（溶媒相）とに、分離が起こる。各相領域の形成にあたっては、化学ポテンシャルの差を駆動力として濃度勾配に逆らった成分の拡散が起こり、各相領域が与えられた温度・圧力下での平衡組成に達するまで、物質移動が継続する。この際に、出発組成に反応部位を含む物質を共存させ、なおかつ反応部位を含む出発成分が相分離やゾルーゲル反応に多孔構造の制御が不可能になるほどの著しい影響を与えないような条件を選ぶ

と、反応部位を含む出発物質の化学的な性質に従って、ゲル網目を形成する金属酸化物および有機無機ハイブリッド組成の一体型多孔質材料の細孔表面に、化学的に結合した反応部位を付け加えることが可能となる。

また、本発明においては相分離を伴うゾルーゲル反応は、通液型の反応性カラムの作製を可能とする開気孔を有する多孔構造作製のために必要であるが、反応部位を該多孔体に付与する手段としてはゾルーゲル反応と同時にを行うことに制限されない。したがって、ゾルーゲル反応の最初から共存させることの困難な出発物質については、シリカあるいはゲル網目を形成する金属酸化物および有機無機ハイブリッド組成の一体型多孔質ゲルを形成させ、引き続いて湿潤ゲルから乾燥・熱処理に至る適切な段階で付加的に反応部位を含む化合物を一体型多孔質の細孔表面と反応させることによって、目的の一体型反応性多孔質担体を得ることもできる。同様に、すでに反応部位を有する該細孔表面に、付加的な反応によって異なる種類の反応部位を結合させたり、最初に導入されている反応部位を化学的に変化させた後に、反応性担体として利用することも可能である。

ゾルーゲル反応に用いられるゲル形成を起こす網目成分の前駆体としては、金属アルコキシド、錯体、金属塩、有機修飾金属アルコキシド、有機架橋金属アルコキシド、およびこれらの部分加水分解生成物、部分重合生成物である多量体を用いることができる。水ガラスほかケイ酸塩水溶液のpHを変化させることによるゾルーゲル転移も、同様に利用することができる。

さらに本発明の具体的な製造方法は、水溶性高分子あるいは界面活性剤あるいは相分離を誘起することのできる共存成分の共存下で、加



水分解性の官能基を有する金属化合物を加水分解させ、これと同時にあるいは時間差をおいて、触媒機能成分あるいは酵素あるいは反応性官能基を含む第三成分（反応部位を含む成分）を加え、生成物が固化した後、次いで乾燥し加熱する。

ここで、水溶性高分子は、理論的には適当な濃度の水溶液と成し得る水溶性有機高分子であって、加水分解性の官能基を有する金属化合物によって生成するアルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであれば良いが、具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンイミン、あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、あるいはポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体等が好適である。また、有機高分子に代えて比較的高い極性を有する有機溶媒、具体的には多価アルコール、酸アミド類、界面活性剤を用いてもよく、その場合多価アルコールとしてはエチレングリコールおよびグリセリンが、酸アミド類としてはホルムアミドが、界面活性剤としては四級アンモニウム塩などのカチオン性界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルエーテル類などのノニオン性界面活性剤が最適である。

加水分解性の官能基を有する金属化合物としては、金属アルコキシド又はそのオリゴマーを用いることができ、これらのものは例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数の少ないものが好ましい。また、その金属としては、最終的に形成される酸化物の金属、

例えば Si、Ti、Zr、Al が使用される。この金属としては1種又は2種以上であっても良い。一方オリゴマーとしてはアルコールに均一に溶解分散できるものであればよく、具体的には10量体程度まで使用できる。また、これらのケイ素アルコキシドのアルコキシ基のいくつかがアルキル基に置換された、アルキルアルコキシシラン類、2つ以上の金属を炭化水素を主とする架橋構造によって結びつけた架橋アルコキシド類、およびそれらの10量体程度までのオリゴマーが好適に用いられる。またケイ素に変えて中心金属元素を、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等に置換したアルキル置換金属アルコキシドも同様に用いることができる。

また、酸性水溶液としては、通常塩酸、硝酸等の鉱酸0.001規定以上のもの、あるいはギ酸、酢酸等の有機酸0.1規定以上のものが好ましい。

加水分解にあたっては、溶液を室温～80℃で0.5～3時間保存することによって達成できる。

多孔質担体構造に反応活性を付与する働きをもつ触媒機能成分あるいは酵素あるいは反応性官能基を含む第三成分としては、金、(ロジウム、ルテニウム、白金、パラジウムなどのいわゆる貴金属触媒および遷移金属触媒、光や熱の刺激によってその表面に電子を発生する金属酸化物触媒(例えば、酸化チタン、酸化ニッケル)、生体外で活性を付与することのできる酵素(例えば、ウレアーゼ、リパーゼ、トリプシン)、あるいは酵素の失活を防ぎ活性の維持を可能とする生体類似保護構造内の酵素(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテルによるミセルに保護されたリパーゼ)、多重共有結合や環状共有結合などの反応活性を有する有機官能基(例えば、ビニル基、アリル基、エポキシ

基、 $\epsilon$ -カプロラクトン環) 特定の配位子によって安定化あるいは活性化された金属錯体 (例えば、インデニル基に担持されたロジウム、アセチルアセトン基に配位されたジルコニウム、2 個のアンモニウムおよび 2 個の塩化物イオンに配位された白金)、などを用いることができる。これらの第三成分は、多孔質担体の表面に物理吸着、化学吸着、化学結合などを介して導入される。

本発明の製造方法によれば、連続開気孔とその表面に化学反応活性を有する、実質的にメタロキサン結合および炭化水素鎖の骨格成分からなる反応性多孔質担体を得られる。

ここで、「実質的に」とは、メタロキサン結合および炭化水素鎖のいずれかに関わる原子の数が、その他の修飾的に含まれる原子に対して、同数以上存在することを意味する。

また、本発明によれば、異なる反応に対応する複数の担体の結合が可能であり、必要に応じて複数の反応担体からの合流や、複数の反応担体への分岐構造が可能である。

なお、担体となる多孔質材料としては、側面を被覆されたカラム状であるもの、直径 1 mm 以下のキャピラリー中に作製されたもの、基板上の幅 100  $\mu$  m 以下の微小な溝の中に作製されたもの、およびそれらを適宜連結して連続流路構造としたものを挙げられるが、これらに限定されない。

さらに、本発明の一体型反応性多孔質担体は、骨格表面に反応部位を有し 100 nm 以上の気孔を有し、該反応性多孔質担体を複数結合してシステム装置、例えば多次元クロマトグラフなどとして使用することができる。

以上の本発明によれば、連続開気孔とその表面に化学反応活性を有

する、反応性多孔質担体が得られ、カラム状に加工した担体を連結することにより、多段階の反応を実現することができる。

## 実施例

### 【実施例 1】

まず極性溶媒であるホルムアミド（モル比、ホルムアミド：メタノール：水＝1：3：5）を1モル濃度硝酸水溶液に均一に溶解し、この溶液にテトラメトキシシランとビニルトリメトキシシランのモル比で2：8の混合物を混合することにより、加水分解反応を行った。約5分間の攪拌の後、得られた均一溶液を密閉容器中40℃でゲル化させることにより、表面にビニル基をもつマクロ多孔性構造を有するシロキサン結合からなるゲルを得た。得られたゲルをそのままの温度で3日間熟成させ、そののち80℃で溶媒を蒸発除去することによって、塊状のマクロ多孔性担体を得た。この担体試料を円柱状に加工して側面を熱硬化性樹脂で覆い、両端を開放構造としてマクロ孔表面にビニル基を有する反応性通液カラムとした。

得られた反応性カラムの細孔径分布を水銀圧入法で求めた結果を図1の実線に示す。

#### （臭素吸収反応の実験）

本方法によって得られた炭素炭素二重結合を有する多孔性通液カラム（カラム体積約2cm<sup>3</sup>）に0.1モル濃度臭素溶液50mlを室温、1ml/minの速度で循環流通させ、臭素濃度を吸光法によって一定時間ごとに定量したところ、5時間後に全臭素の80%以上がカラムに吸収された。

### 【実施例 2】

実施例1において、出発溶液中のホルムアミドあるいは硝酸水溶液

の濃度を変化させることにより（出発組成中のモル比が、ホルムアミド：メタノール：水＝0.4：3：1.5の試料）、異なるマクロ孔系を有するゲルを得た。細孔直径約1  $\mu$ mのマクロ孔を有するゲルの水銀圧入法によって求めた細孔径分布を図1の点線として示す。マクロ孔径が大きくなるほど流動抵抗は小さくなるが臭素の吸収速度は減少し、マクロ孔径が小さくなるほど流動抵抗は大きくなるが臭素の吸収速度は増加した。

### 〔実施例3〕

実施例1と同様のカラムを2本および3本連結して同様な臭素吸収実験を行ったところ、連結数が増すほど流動抵抗は大きくなるが、臭素の吸収速度は増加した（2本の場合、3時間後に全臭素の80%以上がカラムに吸収、3本の場合、2時間後に全臭素の80%以上がカラムに吸収された）。

### 産業上の利用可能性

本発明により製造された多孔質担体は、その細孔表面で化学反応を起こしあるいは化学反応を触媒する、反応性担体として利用される。

## 請 求 の 範 囲

1. ソルーゲル反応溶液に反応部位を含む成分を共存させておき、相分離を伴うソルーゲル転移を起こさせることによって、開気孔と表面に反応活性を有する、実質的にメタロキサン結合および炭化水素鎖の骨格成分からなる反応性多孔質担体を製造することを特徴とする一体型反応性多孔質担体の製造方法。

2. 開気孔が直径100nm以上、体積気孔率が20%以上である請求の範囲第1項記載の一体型多孔質反応性担体の製造方法。

3. 担体となる多孔質材料が、側面を被覆されたカラム状であるもの、直径1mm以下のキャピラリー中に作製されたもの、基板上的幅100 $\mu$ m以下の微小な溝の中に作製されたもの、およびそれらを適宜連結して連続流路構造とした請求の範囲第1項乃至2項に記載の一体型反応性担体の製造方法。

4. 反応部位が、貴金属触媒、金属酸化物触媒、酵素などの生化学触媒、抗原抗体反応を起こすタンパク質あるいはポリペプチド、付加反応の起こり得る多重結合、エポキシ環など開環反応が可能な有機官能基、重縮合反応が可能な有機官能基、酸性あるいは塩基性官能基、イオン交換基、電荷移動反応のドナーあるいはアクセプター、錯形成可能な官能基および錯形成した金属を含む官能基、およびそれらの複合した部位である、請求の範囲第1項乃至3項に記載の一体型反応性多孔質担体の製造方法。

5. 反応部位がソルーゲル反応の際に共存させた微粒子表面である請求の範囲第1項乃至3項に記載の一体型反応性多孔質担体の製造法。

6. 請求の範囲第1項乃至5項の製造法により製造された骨格表面

に反応部位を有し100nm以上の気孔を有する一体型反応性多孔質担体。

7. 請求の範囲第6項記載の一体型反応性多孔質担体を複数結合してなるシステム装置。

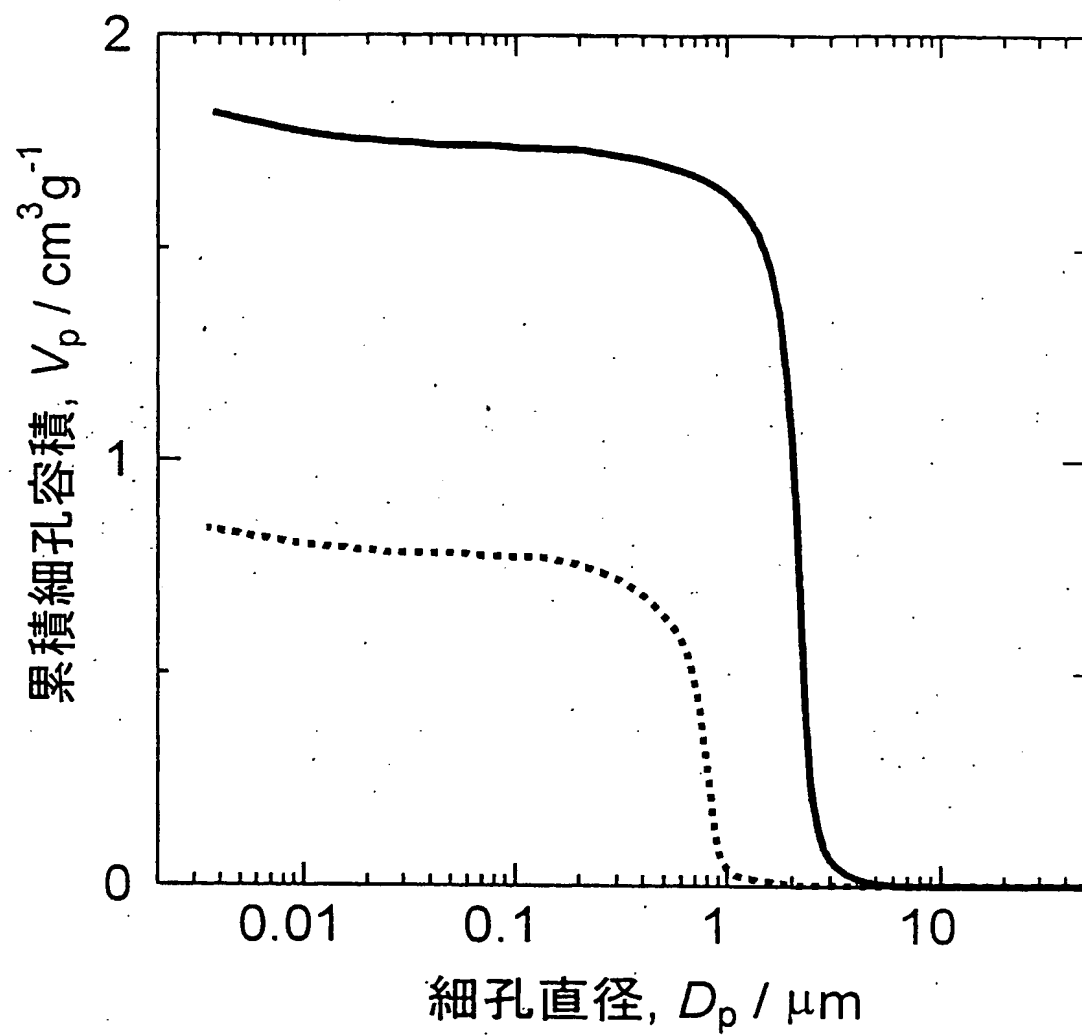


図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10716

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/00-53/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo-Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 6-293574 A (Research Development Corp. of Japan, Tokuyama Corp.),<br>21 October, 1994 (21.10.94),<br>Full text; Fig. 1<br>(Family: none) | 1-7                   |
| A         | JP 8-176346 A (Nippon Steel Corp.),<br>09 July, 1996 (09.07.96),<br>Full text; Fig. 1<br>(Family: none)                                     | 1-7                   |
| A         | JP 11-246665 A (Japan Science and Technology Corp.),<br>14 September, 1999 (14.09.99),<br>Full text; Figs. 1 to 4<br>(Family: none)         | 1-7                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 November, 2003 (18.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 'Int. cl.' B01J 37/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl. B01J 21/00-38/74

Int. cl. B01D 53/00-53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 6-293574 A (新技術事業団, 株式会社トクヤマ)<br>1994. 10. 21, 全文, 第1図 (ファミリーなし) | 1-7              |
| A               | JP 8-176346 A (新日本製鐵株式会社)<br>1996. 07. 09, 全文, 第1図 (ファミリーなし)        | 1-7              |
| A               | JP 11-246665 A (科学技術振興事業団)<br>1999. 09. 14, 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)     | 1-7              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後谷 陽一

4G

8728

電話番号 03-3581-1101 内線 6787